

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 21 日 (21.10.2004)

PCT

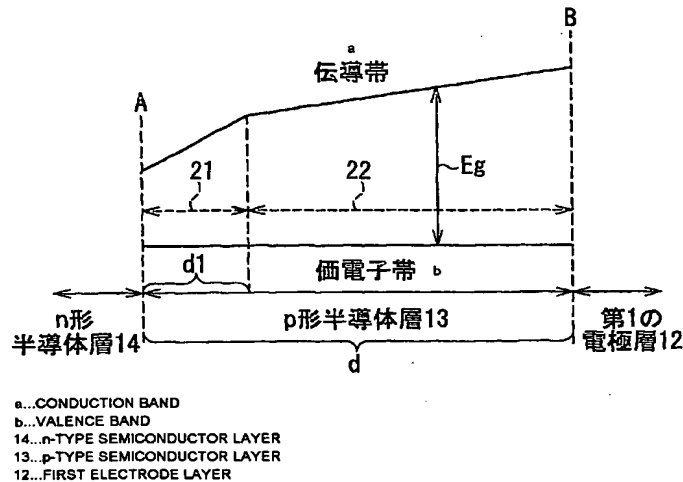
(10) 国際公開番号  
WO 2004/090995 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 31/072, 31/032 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005125 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 琢也 (SATO, Takuya). 根上 卓之 (NEGAMI, Takayuki). 橋本 泰宏 (HASHIMOTO, Yasuhiro).  
(22) 国際出願日: 2004 年 4 月 9 日 (09.04.2004)  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).  
(26) 国際公開の言語: 日本語  
(30) 優先権データ: 特願2003-105752 2003 年 4 月 9 日 (09.04.2003) JP (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池



(57) Abstract: A solar cell comprising a light-absorption layer of a compound semiconductor with a chalcopyrite crystal structure and having excellent characteristics such as the conversion efficient. The solar cell comprises a first electrode layer, a second electrode layer, a p-type semiconductor layer interposed between the first and second electrode layers, and an n-type semiconductor layer interposed between the p-type semiconductor layer and the second electrode layer. The p-type semiconductor layer comprises a semiconductor containing a group Ib element, a group IIb element, and a group VI element and having a chalcopyrite structure. The bandgap of the p-type semiconductor layer increases from the n-type semiconductor layer side toward the first electrode layer side monotonously. The bandgap of the p-type semiconductor layer at the major surface on the n-type semiconductor layer side is above 1.08 eV, and that at the major surface on the first electrode layer side is above 1.17 eV. In the p-type semiconductor layer, the bandgap increase rate in the direction of the thickness of the p-type semiconductor layer in a first region on the n-type semiconductor layer side is different from that in a second region on the first element layer side.

(57) 要約: カルコパイライト結晶構造を有する化合物半導体を光吸収層に用いた太陽電池において、変換効率などの特性が高い太陽電池を提供する。第1の電極層と、第2の電極層と、第1の電極層と第2の電極層との間に配置されたp形半導体層と、p形半導体層と第2の電極層との間に配置されたn形半導体層とを含み、p形半導

[続葉有]



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

体層は、I b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とを含み、かつ、カルコバイライト構造を有する化合物半導体からなり、p 形半導体層のバンドギャップは、n 形半導体層側から第1の電極層側に向かって減少することなく増加しており、n 形半導体層側の主面におけるp 形半導体層のバンドギャップが1.08 eV 以上であり、第1の電極層側の主面におけるp 形半導体層のバンドギャップが1.17 eV 以上であり、p 形半導体層において、n 形半導体層側の第1の領域と第1の電極層側の第2の領域との間で、p 形半導体層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池とする。

## 明 細 書

## 太陽電池

技術分野

本発明は、太陽電池に関する。より具体的には、光吸収層に化合物半  
5 導体を用いた化合物半導体太陽電池に関する。

背景技術

Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> (以下、単に「CIGS」ともいう) などのカルコパイライト構造を有する化合物半導体を光吸収層に用いた薄膜  
10 太陽電池が高い特性を示すことが知られている。なかでも、バンドギャップが自身の膜厚方向に傾斜しており、かつ、上記膜厚方向のバンドギャッププロファイルが減少領域と増加領域との2段階の構成を有するCIGSを光吸収層に用いた場合に、高い変換効率が得られることが知られている。より具体的には、窓層側から裏面電極側に向かって、はじめ  
15 はバンドギャップが減少し、その後増加する構造（いわゆる、ダブルグレーデッド（double graded）構造）を有する光吸収層を用いた太陽電池である。このような太陽電池は、例えば、T. Dullweber, A new approach to high-efficiency solar cells by band gap grading in Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> chalcopyrite semiconductors, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 67, p.145 - 150 (2001) などに開示されている。上記ダブルグレーデッド構造を有する光吸収層のバンドプロファイルを、  
20 図2Bに模式的に示す。図2Bに示すように、ダブルグレーデッド構造では、光吸収層のバンドギャップE<sub>g</sub>が、窓層側から裏面電極側に向かって、減少した（減少領域101）後に、増加している（増加領域10

2)。

一方、CIGSのバンドギャップは、固溶しているGaなどの濃度を増減させることによって制御が可能であり、例えば、太陽光のスペクトルにマッチしたバンドギャップを有するCIGS膜を作製することが可能である。

現在、カルコパイライト構造を有する化合物半導体を用いた太陽電池は、信頼性や特性（例えば、変換効率）のさらなる向上が求められている。本発明は、上記化合物半導体を光吸収層に用いた太陽電池であり、変換効率などの特性が高い太陽電池を提供することを目的とする。

10

#### 発明の開示

本発明の太陽電池は、第1の電極層と、第2の電極層と、前記第1の電極層と前記第2の電極層との間に配置されたp形半導体層と、前記p形半導体層と前記第2の電極層との間に配置されたn形半導体層とを含み、前記p形半導体層は、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とを含み、かつ、カルコパイライト構造を有する化合物半導体からなり、前記p形半導体層のバンドギャップは、前記n形半導体層側から前記第1の電極層側に向かって減少することなく増加しており、前記n形半導体層側の主面における前記p形半導体層のバンドギャップが1.08eV以上であり、前記第1の電極層側の主面における前記p形半導体層のバンドギャップが1.17eV以上であり、前記p形半導体層において、前記n形半導体層側の第1の領域と、前記第1の電極層側の第2の領域との間で、前記p形半導体層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。

25

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の太陽電池の一例を示す模式断面図である。

図 2 A は、本発明の太陽電池における光吸収層のバンドプロファイルの一例を示す模式図である。

図 2 B は、従来の太陽電池における、ダブルグレーデッド構造を有する光吸収層のバンドプロファイルの一例を示す模式図である。

図 3 は、実施例において設定した p 形半導体層における G a の原子数比の変化の一例を説明するための模式図である。

図 4 は、実施例において設定した p 形半導体層のバンドプロファイルの一例を説明するための模式図である。

図 5 は、実施例 1 の結果を示す図である。

図 6 は、実施例 2 の結果を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。なお、実施の形態の説明において、同一の部材には同一の符号を付し、重複する説明を省略する場合がある。

本発明の太陽電池の一例を図 1 に示す。図 1 に示す太陽電池 1 は、第 1 の電極層 1 2 と、第 2 の電極層 1 6 と、第 1 の電極層 1 2 と第 2 の電極層 1 6 との間に配置された p 形半導体層 1 3 と、第 2 の電極層 1 6 と p 形半導体層 1 3 との間に配置された n 形半導体層 1 4 および 1 5 とを含んでいる。各層は基板 1 1 の上に形成されている。図 1 に示す太陽電池 1 は、基板 1 1 側から、第 1 の電極層 1 2、p 形半導体層 1 3、n 形半導体層 1 4 および 1 5、および、第 2 の電極層 1 6 が順に積層された太陽電池であるということもできる。

ここで、p 形半導体層 1 3 は光吸収層であり、本発明の太陽電池 1 は、第 2 の電極層 1 6 側から入射する光によって光起電力を発生する太陽

電池である。発生した光起電力は、第1の電極層12と電氣的に接続された取り出し電極17と、第2の電極層16と電氣的に接続された取り出し電極18とを介して外部に伝達することができる。

5      なお、図1に示す太陽電池1ではn形半導体層が2層含まれているが、本発明の太陽電池では、n形半導体層が複数層含まれている必要は必ずしもない。光吸収層であるp形半導体層13とp-n接合を形成できるn形半導体層が少なくとも1層含まれていればよい。図1に示す太陽電池1において、n形半導体層14および15は、例えば、窓層として機能する半導体層である。

10      p形半導体層13は、第1の電極層12の上方（光入射側）に配置されている。p形半導体層13は、Ib族元素とIIIb族元素とVIb族元素とを含み、かつ、カルコパイライト（chalcopyrite）と同様の結晶構造（カルコパイライト構造）を有する化合物半導体からなる。なお、本明細書における元素の族表示は、IUPAC（1970）の規定に基づ  
15      いている。IUPAC（1989）の規定に基づけば、上記Ib族元素は11族に、上記IIIb族元素は13族に、上記VIb族元素は16族に該当する。

ここで、Ib族元素には、例えば、Cu（銅）を用いればよい。IIIb族元素には、例えば、In（インジウム）、Ga（ガリウム）および  
20      Al（アルミニウム）から選ばれる少なくとも1つの元素を用いればよい。VIb族元素には、例えば、Se（セレン）およびS（硫黄）から選ばれる少なくとも1つの元素を用いればよい。具体的には、例えば、CuInSe<sub>2</sub>（CISと略される場合がある）、CuIn（Se, S）<sub>2</sub>、Cu（In, Ga）Se<sub>2</sub>（CIGSと略される場合がある）、Cu（Al, Ga）Se<sub>2</sub>、Cu（In, Ga）（Se, S）<sub>2</sub>などを用  
25      いてp形半導体層13を形成することができる。p形半導体層13の厚

さは、例えば、 $0.4\ \mu\text{m} \sim 3.5\ \mu\text{m}$ 程度の範囲である。

本発明の太陽電池 1 では、p 形半導体層 1 3 のバンドギャップは、n 形半導体層 1 4 側から第 1 の電極層 1 2 側に向かって減少することなく増加している。また、p 形半導体層 1 3 において、n 形半導体層 1 4 側の第 1 の領域と、第 1 の電極層 1 2 側の第 2 の領域との間で、p 形半導体層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なっている。このような p 形半導体層 1 3 のバンドプロファイルを図 2 A に示す。図 2 A に示すように、p 形半導体層 1 3 は、n 形半導体層側の第 1 の領域 2 1 と、第 1 の電極層 1 2 側の第 2 の領域 2 2 とからなる構造を有している。また、  
5 第 1 の領域 2 1 におけるバンドギャップ増加率と、第 2 の領域 2 2 におけるバンドギャップ増加率とが異なっている。

また、p 形半導体層 1 3 において、n 形半導体層 1 4 側の主面（図 2 A に示す面 A に相当する主面）におけるバンドギャップが  $1.08\ \text{eV}$  以上であり、第 1 の電極層 1 2 側の主面（図 2 A に示す面 B に相当する主面）におけるバンドギャップが  $1.17\ \text{eV}$  以上である。  
15

このような太陽電池 1 とすることによって、カルコパイライト構造を有する化合物半導体を光吸収層に用いた太陽電池であり、かつ、変換効率などの特性が高い太陽電池とすることができる。

なお、図 1 に示す太陽電池 1 のように、第 1 の電極層 1 2、p 形半導体層 1 3 および n 形半導体層 1 4 が隣接して配置されている太陽電池では、p 形半導体層 1 3 のうち n 形半導体層 1 4 に隣接している部分のバンドギャップが  $1.08\ \text{eV}$  以上であり、p 形半導体層 1 3 のうち第 1 の電極層 1 2 に隣接している部分のバンドギャップが  $1.17\ \text{eV}$  以上であるということもできる。  
20

本発明の太陽電池 1 では、上記各々のバンドギャップの上限は特に限定されない。n 形半導体層 1 4 側の主面における p 形半導体層 1 3 のバ  
25

ンドギャップ（図 2 A に示す面 A における p 形半導体層 1 3 のバンドギャップ）の上限は、例えば、1. 4 e V 以下であり（好ましくは、1. 2 6 e V 以下）、第 1 の電極層 1 2 側の主面における p 形半導体層 1 3 のバンドギャップ（図 2 A に示す面 B における p 形半導体層 1 3 のバンドギャップ）の上限は、例えば、1. 6 e V 以下である（好ましくは、1. 5 4 e V 以下）。

本発明の太陽電池 1 では、n 形半導体層 1 4 側の主面における p 形半導体層 1 3 のバンドギャップが、1. 2 e V 以上であってもよい。また、本発明の太陽電池 1 では、第 1 の電極層 1 2 側の主面における p 形半導体層 1 3 のバンドギャップが、1. 3 e V 以上であってもよい。なかでも、n 形半導体層 1 4 側の主面における p 形半導体層 1 3 のバンドギャップが 1. 2 e V 以上であり、かつ、第 1 の電極層 1 2 側の主面における p 形半導体層 1 3 のバンドギャップが 1. 3 e V 以上であることが好ましい。より変換効率などの特性が高い太陽電池とすることができる。

第 1 の領域 2 1 におけるバンドギャップ増加率と、第 2 の領域 2 2 におけるバンドギャップ増加率とは異なっていればよい。なかでも、n 形半導体層 1 4 側の第 1 の領域 2 1 におけるバンドギャップ増加率よりも、第 1 の電極層 1 2 側の第 2 の領域 2 2 におけるバンドギャップ増加率の方が小さい方が好ましい。より変換効率などの特性が高い太陽電池とすることができる。例えば、図 2 A に示すバンドプロファイルは、第 1 の領域 2 1 におけるバンドギャップ増加率よりも、第 2 の領域 2 2 におけるバンドギャップ増加率の方が小さい。

p 形半導体層 1 3 の厚さ（図 2 A に示す d）に対する第 1 の領域 2 1 の厚さ（図 2 A に示す d 1）は、特に限定されない。第 1 の領域 2 1 の厚さは、例えば、p 形半導体層 1 3 の厚さの 5 % ~ 4 0 % の範囲であれ



ばよい。

また、n形半導体層14側の主面におけるp形半導体層13のバンドギャップと、第1の電極層12側の主面におけるp形半導体層13のバンドギャップとの差は0.09 eV以上であるが、なかでも、上記差が  
5、0.15 eV以上であることが好ましく、0.19 eV以上であることが好ましい。

図2Aに示すようなバンドプロファイルは、例えば、p形半導体層13の組成を、自身の膜厚方向に変化させることによって実現することができる。

10 より具体的には、例えば、p形半導体層13がIIIb族元素としてIn、GaおよびAlから選ばれる少なくとも1つの元素を含む場合、p形半導体層13における上記少なくとも1つの元素の含有比率を、p形半導体層13の膜厚方向に変化させればよい。

即ち、本発明の太陽電池1では、p形半導体層13がIIIb族元素としてGaを含み、p形半導体層13におけるIIIb族元素に対するGa  
15 の原子数比、即ち、(Gaの原子数) / (IIIb族元素の原子数) の値(以下、原子数比 $X_1$ という場合がある)が、n形半導体層14側から第1の電極層12側に向かって減少することなく増加していてもよい。  
例えば、p形半導体層13がCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>からなる場合、  
20 原子数比 $X_1$ は、(Gaの原子数) / (Gaの原子数 + Inの原子数)である。このとき、p形半導体層13において、n形半導体層14側の第1の領域21における原子数比 $X_1$ の増加率と、第1の電極層12側の第2の領域22における原子数比 $X_1$ の増加率とが異なっていればよい。このように、IIIb族元素に対するGaの原子数比 $X_1$ を変化させることによ  
25 りて、図2Aに示すようなp形半導体層13のバンドプロファイルを実現することができる。即ち、このような太陽電池1とするこ

とによって、カルコパイライト構造を有する化合物半導体を光吸収層に用いた太陽電池であり、かつ、変換効率などの特性が高い太陽電池とすることができる。

第1の領域21における原子数比 $X_1$ の増加率と、第2の領域22における原子数比 $X_1$ の増加率とは異なっていればよい。なかでも、第1の領域21における原子数比 $X_1$ の増加率よりも、第2の領域22における原子数比 $X_1$ の増加率の方が小さい方が好ましい。このとき、第1の領域21におけるバンドギャップ増加率よりも、第2の領域22におけるバンドギャップ増加率の方が小さい太陽電池とすることができる。  
10 このため、より変換効率などの特性が高い太陽電池とすることができる。

また、本発明の太陽電池1では、p形半導体層13がIIIb族元素としてA1を含み、p形半導体層13におけるIIIb族元素に対するA1の原子数比、即ち、(A1の原子数) / (IIIb族元素の原子数) の値  
15 (以下、原子数比 $X_2$ という場合がある) が、n形半導体層14側から第1の電極層12側に向かって減少することなく増加していてもよい。このとき、p形半導体層13において、第1の領域21における原子数比 $X_2$ の増加率と、第2の領域22における原子数比 $X_2$ の増加率とが異なっていればよい。このように、IIIb族元素に対するA1の原子数  
20 比 $X_2$ を変化させることによって、図2Aに示すようなp形半導体層13のバンドプロファイルを実現することができる。

第1の領域21における原子数比 $X_2$ の増加率と、第2の領域22における原子数比 $X_2$ の増加率とは異なっていればよい。なかでも、第1の領域21における原子数比 $X_2$ の増加率よりも、第2の領域22にお  
25 ける原子数比 $X_2$ の増加率の方が小さい方が好ましい。このとき、第1の領域21におけるバンドギャップ増加率よりも、第2の領域22にお

けるバンドギャップ増加率の方が小さい太陽電池とすることができる。  
このため、より変換効率などの特性が高い太陽電池とすることができる。  
。

その他、例えば、p形半導体層13がIb族元素としてAgとCuと  
5 を含み、Ib族元素の原子数に対するAgの原子数比をp形半導体層1  
3の膜厚方向に変化させたり、また、例えば、p形半導体層13がVIb  
族元素としてSeとSとを含み、VIb族元素の原子数に対するSの原子  
数比をp形半導体層13の膜厚方向に変化させたりすることによっても  
、p形半導体層13の膜厚方向のバンドギャップを制御することが可能  
10 である。なお、上述した、原子数比の制御を、任意の組み合わせで複数  
複合させてもよい。

p形半導体層13がIIIb族元素としてGaを含む場合、n形半導体  
層14側の主面における原子数比 $X_1$ は、例えば、0.1以上であり、  
第1の電極層12側の主面における原子数比 $X_1$ は、例えば、0.25  
15 以上である。このとき、n形半導体層14側の主面におけるバンドギャ  
ップが1.08 eV以上であり、第1の電極層12側の主面におけるバ  
ンドギャップが1.17 eV以上である太陽電池とすることができる。

なお、図1に示す太陽電池1のように、第1の電極層12、p形半導  
体層13およびn形半導体層14が隣接して配置されている太陽電池で  
20 は、p形半導体層13のうちn形半導体層14に隣接している部分の原  
子数比 $X_1$ が0.1以上であり、p形半導体層13のうち第1の電極層  
12に隣接している部分の原子数比 $X_1$ が0.25以上であるというこ  
ともできる。

本発明の太陽電池1では、上記各々の原子数比 $X_1$ の上限は特に限定  
25 されない。n形半導体層14側の主面におけるp形半導体層13の原子  
数比 $X_1$ の上限は、例えば、0.6以下であり（好ましくは、0.4以

下)、第1の電極層12側の主面におけるp形半導体層13の原子数比 $X_1$ の上限は、例えば、0.9以下である(好ましくは、0.8以下)。

本発明の太陽電池1では、n形半導体層14側の主面におけるp形半導体層13の原子数比 $X_1$ が、0.3以上であってもよい。また、本発明の太陽電池1では、第1の電極層12側の主面におけるp形半導体層13の原子数比 $X_1$ が、0.45以上であってもよい。なかでも、n形半導体層14側の主面におけるp形半導体層13の原子数比 $X_1$ が0.3以上であり、かつ、第1の電極層12側の主面におけるp形半導体層13の原子数比 $X_1$ が0.45以上であることが好ましい。より変換効率などの特性が高い太陽電池とすることができる。

また、p形半導体層13がIIIb族元素としてGaを含む場合、n形半導体層14側の主面における原子数比 $X_1$ と、第1の電極層12側の主面における原子数比 $X_1$ との差は、例えば、0.1以上であるが、なかでも、上記差が、0.15以上であることが好ましく、0.3以上であることが特に好ましい。

本発明の太陽電池におけるその他の層について説明する。

基板11に用いる材料は特に限定されず、太陽電池に一般的に用いられる材料であればよい。例えば、ガラス基板、ポリイミド基板などの非金属材料からなる基板の他、デュラルミンなどのアルミニウム合金基板、ステンレス基板などの金属材料からなる基板などを用いればよい。なお、本発明の太陽電池が、直列接続された複数のユニットセルを基板11上に形成する集積形太陽電池である場合には、少なくとも基板11の表面が絶縁性である必要がある。このため、導電性の基板(例えば、ステンレス基板)を用いる場合には、基板の表面に絶縁層を形成するか、基板の表面を絶縁化する処理を行う必要がある。

第1の電極層12に用いる材料は、導電性を有する限り特に限定されない。例えば、体積抵抗率が $6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の金属、半導体などであればよい。具体的には、例えば、Mo（モリブデン）を用いればよい。第1の電極層12の形状は特に限定されず、太陽電池1として必要な形状に応じて任意に設定すればよい。その他の層の形状についても同様である。第1の電極層12の厚さは、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 程度の範囲である。

n形半導体層14に用いる材料は、p形半導体層13とp-n接合を形成できる材料である限り特に限定されない。例えば、CdS、あるいは、Znを含む化合物を用いればよい。Znを含む化合物としては、例えば、Zn(O, S)やZnMgOなどが挙げられる。n形半導体層15には、n形半導体層14とは異なる材料を用いればよく、例えば、ZnO、あるいは、ZnOを含む材料を用いて形成すればよい。n形半導体層14およびn形半導体層15の厚さは、それぞれ、例えば、 $5 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の範囲、および、 $50 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の範囲である。なお、上述したように、n形半導体層15は省略が可能である。

光入射側である第2の電極層16は、例えば、透光性を有する導電材料で形成すればよい。ここでいう「透光性」とは、太陽電池1に入射する帯域の光に対する透光性であればよい。具体的には、例えば、インジウム・スズ酸化物（Indium Tin Oxide: ITO）やZnO、AlなどのIIIb族元素をドーピングしたZnO、あるいは、これらの材料の積層膜を用いればよい。第2の電極層16の厚さは、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ 程度の範囲である。

取り出し電極17および18に用いる材料は特に限定されず、太陽電池に一般的に用いる材料であればよい。例えば、NiCr、Ag、Au、Alなどを用いればよい。

なお、図 1 に示す太陽電池 1 では、第 1 の電極層 1 2、p 形半導体層 1 3、n 形半導体層 1 4、n 形半導体層 1 5 および第 2 の電極層 1 6 が基板 1 1 の上に配置されている。本発明の太陽電池では基板 1 1 は必ずしも必要ではなく、必要に応じて省略することができる。取り出し電極 5 1 7 および 1 8 についても基板 1 1 と同様に、必要に応じて省略できる。また、本発明の太陽電池 1 では、上述した各層の間に、必要に応じて任意の層を配置してもよい。

本発明の太陽電池における p 形半導体層 1 3 以外の層は、太陽電池の製造に一般的に用いる手法によって製造できる。基板 1 1 上へ第 1 の電極層 1 2 を形成するためには、例えば、スパッタリング法や蒸着法など 10 を用いればよい。p 形半導体層 1 3 上へ n 形半導体層 1 4 および 1 5 を形成するためには、例えば、スパッタリング法を用いればよい。第 2 の電極層 1 6 の形成には、例えば、スパッタリング法を用いればよい。取り出し電極 1 7 および 1 8 を形成する方法は、各取り出し電極が各電極層と電氣的に接続できる限り特に限定されず、一般的な方法を用いれば 15 よい。

第 1 の電極層 1 2 上への p 形半導体層 1 3 の形成には、例えば、蒸着法、より具体的には多元蒸着法などを用いればよい。多元蒸着法とは、複数の蒸着源を用いた蒸着法である。例えば、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  からなる p 形半導体層 1 3 を形成するためには、一例として、Cu 蒸着源と、In 蒸着源と、Ga 蒸着源と、Se 蒸着源との 4 種類の蒸着源を用いればよい。このとき、例えば、Ga 蒸着源へ印加するエネルギーを制御し、他の原子に対する Ga 原子の熱拡散のスピードを制御することによって、自身の膜厚方向へ Ga の原子数比  $X_1$  が変化した p 形半導体層 1 3 を形成することができる。また、例えば、第 1 の電極層 1 2 上へスパッタリング法や蒸着法などにより予め Ga 層を形成し、形成した 25

- Ga層上にさらにCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層を形成した後に、熱処理してGa原子を拡散させることによっても、自身の膜厚方向へGaの原子数比X<sub>1</sub>が変化したp形半導体層13を形成することができる。AlやInの原子数比が自身の膜厚方向へ変化したp形半導体層13を形成する場合にも同様の方法（上記方法におけるGaをAlやInに置き換えた方法）を用いればよい。なお、p形半導体層13の形成方法は、上記例に限定されず、上述したp形半導体層13の構成を実現できる方法であれば特に限定されず用いることができる。

（実施例）

- 以下、シミュレーションを用いて本発明の太陽電池の有効性を検討した結果について説明する。

本実施例では、光吸収層であるp形半導体層13のバンドプロファイルを変化させて、特性のシミュレーションを行った。

- 最初に、シミュレーションに用いた太陽電池のモデルを示す。太陽電池のモデルには、図1に示すような太陽電池を想定した。具体的には、表1に示す条件でシミュレーションを行った。

（表1）

	用いた材料	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	キャリア濃度 ( $/\text{m}^3$ )
第2の電極層16	ITO	0.1	$1.0 \times 10^{26}$
n形半導体層15	ZnO	0.1	$1.0 \times 10^{20}$
n形半導体層14	CdS	0.1	$1.0 \times 10^{21}$
p形半導体層13	Cu(In, Ga)Se <sub>2</sub>	2.0	$1.0 \times 10^{22}$
第1の電極層12	Mo	1.0	—

- p形半導体層13のバンドプロファイルは、p形半導体層13を形成する材料であるCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>におけるGaの原子数比X<sub>1</sub>

( $X_1 = (\text{Gaの原子数}) / (\text{Gaの原子数} + \text{Inの原子数})$ ) を図 3 に示すように変化させることによって制御した。具体的には、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層(p形半導体層)において、CdS層(n形半導体層)側の主面における原子数比 $X_1$ を $G_1$ 、Mo層(第1の電極層)側の主面における原子数比 $X_1$ を $G_3$ とした。また、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層におけるCdS層側の主面から厚さ $0.2 \mu\text{m}$ の点の原子数比 $X_1$ を $G_2$ とし、 $G_1$ と $G_2$ との間の原子数比 $X_1$ 、および、 $G_2$ と $G_3$ との間の原子数比 $X_1$ は直線的に変化させた。即ち、第1の領域21におけるGaの原子数比 $X_1$ と、第2の領域22におけるGaの原子数比 $X_1$ とは直線的に変化する値である。ここで、 $G_3 > G_2 > G_1$ とした場合は、第1の領域および第2の領域の双方の領域における原子数比 $X_1$ は、CdS側からMo側に向けて減少することなく増加している。このとき、 $G_3$ 、 $G_2$ および $G_1$ の値を適切に設定することによって、第1の領域における原子数比 $X_1$ の増加率と第2の領域における原子数比 $X_1$ の増加率とを同一にすることも、異なるようにすることも可能である。また、 $G_1 > G_2$ 、 $G_3 > G_2$ および $G_3 > G_1$ とした場合は、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層が上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池とすることができる。なお、図3の横軸は、Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層の膜厚方向を示しており、CdS層側を0、Mo層側を20.0としている。また、図3の縦軸は原子数比 $X_1$ である。

原子数比 $X_1$ とバンドギャップ $E_g$ の間には、一般に、以下の式(1)で示される関係が成立している。

$$E_g = 0.11 \cdot X_1^2 + 0.56 \cdot X_1 + 1.02 \cdots (1)$$

このため、図3に示すようにCu(In, Ga)Se<sub>2</sub>層の膜厚方向に原子数比 $X_1$ を制御することによって、図4に示すようなバンドプロファイルが得られると考えられる。原子数比 $X_1 = G_1$ の時のバンドギ



ギャップは  $E_g 1$ 、 $X_1 = G 2$  の時のバンドギャップは  $E_g 2$ 、 $X_1 = G 3$  の時のバンドギャップは  $E_g 3$  である。

(実施例 1)

実施例 1 では、以下の表 2 ～ 表 5 に示すように、 $G 1$ 、 $G 2$  および  $G 3$  の値を変化させて、太陽電池の特性のシミュレーションを行った。表 2 ～ 表 5 に示すように、実施例 1 では、 $G 1$  と  $G 3$  との値の差を  $0.1$  に保持し、 $G 2$  を変化させて得られる特性を評価した。具体的には、表 2 には  $G 1 = 0.1$  ( $G 3 = 0.25$ ) の場合を、表 3 には  $G 1 = 0.2$  ( $G 3 = 0.35$ ) の場合を、表 4 には  $G 1 = 0.3$  ( $G 3 = 0.45$ ) の場合を、表 5 には  $G 1 = 0.4$  ( $G 3 = 0.55$ ) の場合を示す。また、表 2 ～ 表 5 には、バンドギャップ  $E_g 1 \sim E_g 3$  の値も同時に示す。バンドギャップ  $E_g 1 \sim E_g 3$  は、上記式 (1) より求めた値である。

(表 2)

サンプル No.	原子数比 $X_1$			バンドギャップ $E_g$		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
1-1	0.1	0.00	0.25	1.08	1.02	1.17
1-2	0.1	0.05	0.25	1.08	1.05	1.17
1-3	0.1	0.1	0.25	1.08	1.08	1.17
1-4	0.1	0.15	0.25	1.08	1.11	1.17
1-5	0.1	0.2	0.25	1.08	1.14	1.17
1-6	0.1	0.25	0.25	1.08	1.17	1.17
1-7	0.1	0.3	0.25	1.08	1.20	1.17
1-8	0.1	0.35	0.25	1.08	1.23	1.17
1-9	0.1	0.4	0.25	1.08	1.26	1.17
1-10	0.1	0.45	0.25	1.08	1.29	1.17
1-11	0.1	0.5	0.25	1.08	1.33	1.17
1-12	0.1	0.55	0.25	1.08	1.36	1.17
1-13	0.1	0.6	0.25	1.08	1.40	1.17
1-14	0.1	0.65	0.25	1.08	1.43	1.17
1-15	0.1	0.7	0.25	1.08	1.47	1.17
1-16	0.1	0.75	0.25	1.08	1.50	1.17
1-17	0.1	0.8	0.25	1.08	1.54	1.17
1-18	0.1	0.85	0.25	1.08	1.58	1.17
1-19	0.1	0.9	0.25	1.08	1.61	1.17
1-20	0.1	0.95	0.25	1.08	1.65	1.17
1-21	0.1	1.0	0.25	1.08	1.69	1.17

ここで、サンプル1-1～1-3は、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層が上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル1-4～サンプル1-6が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$ 層側から $\text{Mo}$ 層側に向かって減少することなく増加しており、第1の領域と第2の領域との間で、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サンプル1-4～サンプル1-6では、第1の領域におけるバンドギャップ増加率の方が、第2の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。

。サンプル1-7以降は、 $G_2 > G_3$ であるため、上述した本発明の太

陽電池には含まれない。

(表 3)

サンプル No.	原子数比 $X_1$			バンドギャップ $E_g$		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
2-1	0.2	0.0	0.35	1.14	1.02	1.23
2-2	0.2	0.05	0.35	1.14	1.05	1.23
2-3	0.2	0.10	0.35	1.14	1.08	1.23
2-4	0.2	0.15	0.35	1.14	1.11	1.23
2-5	0.2	0.2	0.35	1.14	1.14	1.23
2-6	0.2	0.25	0.35	1.14	1.17	1.23
2-7	0.2	0.3	0.35	1.14	1.20	1.23
2-8	0.2	0.35	0.35	1.14	1.23	1.23
2-9	0.2	0.4	0.35	1.14	1.26	1.23
2-10	0.2	0.45	0.35	1.14	1.29	1.23
2-11	0.2	0.5	0.35	1.14	1.33	1.23
2-12	0.2	0.55	0.35	1.14	1.36	1.23
2-13	0.2	0.6	0.35	1.14	1.40	1.23
2-14	0.2	0.65	0.35	1.14	1.43	1.23
2-15	0.2	0.7	0.35	1.14	1.47	1.23
2-16	0.2	0.75	0.35	1.14	1.50	1.23
2-17	0.2	0.8	0.35	1.14	1.54	1.23
2-18	0.2	0.85	0.35	1.14	1.58	1.23
2-19	0.2	0.9	0.35	1.14	1.61	1.23
2-20	0.2	0.95	0.35	1.14	1.65	1.23
2-21	0.2	1.0	0.35	1.14	1.69	1.23

ここで、サンプル 2-1 ~ 2-5 は、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層が  
 5 上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル 2-6 ~ サンプル 2-8 が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$  層側から  $\text{Mo}$  層側に向かって減少することなく増加しており、第 1 の領域と第 2 の領域との間で、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サン  
 10 プル 2-6 ~ サンプル 2-8 では、第 1 の領域におけるバンドギャップ

増加率の方が、第2の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。サンプル2-9以降は、 $G_2 > G_3$ であるため、上述した本発明の太陽電池には含まれないサンプルである。

5 (表4)

サンプル No.	原子数比 $X_1$			バンドギャップ $E_g$		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
3-1	0.3	0.0	0.45	1.2	1.02	1.29
3-2	0.3	0.05	0.45	1.2	1.05	1.29
3-3	0.3	0.1	0.45	1.2	1.08	1.29
3-4	0.3	0.15	0.45	1.2	1.11	1.29
3-5	0.3	0.2	0.45	1.2	1.14	1.29
3-6	0.3	0.25	0.45	1.2	1.17	1.29
3-7	0.3	0.3	0.45	1.2	1.20	1.29
3-8	0.3	0.35	0.45	1.2	1.23	1.29
3-9	0.3	0.4	0.45	1.2	1.26	1.29
3-10	0.3	0.45	0.45	1.2	1.29	1.29
3-11	0.3	0.5	0.45	1.2	1.33	1.29
3-12	0.3	0.55	0.45	1.2	1.36	1.29
3-13	0.3	0.6	0.45	1.2	1.40	1.29
3-14	0.3	0.65	0.45	1.2	1.43	1.29
3-15	0.3	0.7	0.45	1.2	1.47	1.29
3-16	0.3	0.75	0.45	1.2	1.50	1.29
3-17	0.3	0.8	0.45	1.2	1.54	1.29
3-18	0.3	0.85	0.45	1.2	1.58	1.29
3-19	0.3	0.9	0.45	1.2	1.61	1.29
3-20	0.3	0.95	0.45	1.2	1.65	1.29
3-21	0.3	1.0	0.45	1.2	1.69	1.29

ここで、サンプル3-1～3-7は、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層が上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル3-8～サンプル3-10が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$ 層側から $\text{Mo}$ 層側に向かって減少することなく増加しており、第1の領域と第2の領域との間で、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層

- の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サンプル 3-8～サンプル 3-10 では、第 1 の領域におけるバンドギャップ増加率の方が、第 2 の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。サンプル 3-11 以降は、 $G_2 > G_3$  であるため、上述した本発明の太陽電池には含まれないサンプルである。

(表 5)

サンプル No.	原子数比 $X_1$			バンドギャップ $E_g$		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
4-1	0.4	0.0	0.55	1.26	1.02	1.36
4-2	0.4	0.05	0.55	1.26	1.05	1.36
4-3	0.4	0.1	0.55	1.26	1.08	1.36
4-4	0.4	0.15	0.55	1.26	1.11	1.36
4-5	0.4	0.2	0.55	1.26	1.14	1.36
4-6	0.4	0.25	0.55	1.26	1.17	1.36
4-7	0.4	0.3	0.55	1.26	1.20	1.36
4-8	0.4	0.35	0.55	1.26	1.23	1.36
4-9	0.4	0.4	0.55	1.26	1.26	1.36
4-10	0.4	0.45	0.55	1.26	1.29	1.36
4-11	0.4	0.5	0.55	1.26	1.33	1.36
4-12	0.4	0.55	0.55	1.26	1.36	1.36
4-13	0.4	0.6	0.55	1.26	1.40	1.36
4-14	0.4	0.65	0.55	1.26	1.43	1.36
4-15	0.4	0.7	0.55	1.26	1.47	1.36
4-16	0.4	0.75	0.55	1.26	1.50	1.36
4-17	0.4	0.8	0.55	1.26	1.54	1.36
4-18	0.4	0.85	0.55	1.26	1.58	1.36
4-19	0.4	0.9	0.55	1.26	1.61	1.36
4-20	0.4	0.95	0.55	1.26	1.65	1.36
4-21	0.4	1.0	0.55	1.26	1.69	1.36

- ここで、サンプル 4-1～4-9 は、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層が上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル 4-10～サンプル 4-12 が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層のバンドギ

5      ャップが、CdS層側からMo層側に向かって減少することなく増加しており、第1の領域と第2の領域との間で、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サンプル4-10～サンプル4-12では、第1の領域におけるバンドギャップ増加率の方が、第2の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。サンプル4-13以降は、G<sub>2</sub>>G<sub>3</sub>であるため、上述した本発明の太陽電池には含まれないサンプルである。

10      上記表2～表5に示す各サンプルについてシミュレーションを行い、短絡電流密度J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)、開放端電圧V<sub>oc</sub> (V)、曲線因子(FF)および変換効率(%)の値を求めた。シミュレーションは、マクスウェル方程式から導かれるポアソン方程式と電流連続方程式とを定常状態で有限差分法を用いて離散化し、数値計算を行った。結果を、表6～表9に示す。

(表 6)

サンプル No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F F	変換効率 (%)
1-1	40.5	0.609	0.600	14.8
1-2	39.8	0.624	0.638	15.9
1-3	39.1	0.639	0.672	16.8
1-4	38.3	0.655	0.700	17.5
1-5	37.2	0.669	0.723	18.0
1-6	35.6	0.682	0.741	18.0
1-7	33.7	0.694	0.754	17.7
1-8	31.3	0.704	0.764	16.8
1-9	28.5	0.712	0.770	15.6
1-10	25.8	0.719	0.776	14.4
1-11	23.5	0.724	0.780	13.3
1-12	21.8	0.728	0.783	12.4
1-13	20.5	0.730	0.786	11.7
1-14	19.4	0.733	0.789	11.2
1-15	18.5	0.735	0.792	10.8
1-16	17.7	0.737	0.794	10.4
1-17	17.1	0.738	0.795	10.0
1-18	16.5	0.740	0.797	9.7
1-19	15.9	0.742	0.799	9.5
1-20	15.5	0.743	0.801	9.2
1-21	15.0	0.744	0.802	9.0

(表 7)

サンプル No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F F	変換効率 (%)
2-1	40.1	0.618	0.585	14.5
2-2	39.6	0.634	0.633	15.9
2-3	39.0	0.652	0.676	17.2
2-4	38.3	0.670	0.712	18.3
2-5	37.5	0.687	0.742	19.1
2-6	36.4	0.705	0.764	19.6
2-7	35.1	0.721	0.781	19.7
2-8	33.4	0.735	0.792	19.5
2-9	31.3	0.748	0.799	18.7
2-10	29.0	0.759	0.802	17.7
2-11	26.3	0.767	0.804	16.2
2-12	23.7	0.774	0.806	14.8
2-13	21.7	0.779	0.807	13.6
2-14	20.0	0.782	0.809	12.7
2-15	18.8	0.785	0.810	12.0
2-16	17.8	0.787	0.811	11.4
2-17	17.0	0.790	0.812	10.9
2-18	16.4	0.792	0.813	10.5
2-19	15.8	0.794	0.814	10.2
2-20	15.2	0.796	0.815	9.9
2-21	14.7	0.797	0.815	9.6



(表 8)

サンプル No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F F	変換効率 (%)
3-1	39.3	0.627	0.486	12.0
3-2	38.9	0.643	0.551	13.8
3-3	38.4	0.661	0.616	15.6
3-4	37.8	0.680	0.675	17.3
3-5	37.1	0.700	0.722	18.8
3-6	36.2	0.721	0.759	19.8
3-7	35.1	0.741	0.784	20.4
3-8	34.0	0.760	0.802	20.7
3-9	33.0	0.778	0.813	20.9
3-10	31.5	0.794	0.818	20.4
3-11	29.5	0.807	0.821	19.5
3-12	27.0	0.818	0.821	18.1
3-13	24.2	0.827	0.819	16.4
3-14	21.7	0.833	0.818	14.8
3-15	19.7	0.838	0.817	13.5
3-16	18.3	0.842	0.817	12.6
3-17	17.3	0.845	0.817	11.9
3-18	16.4	0.847	0.816	11.3
3-19	15.7	0.850	0.816	10.9
3-20	15.0	0.852	0.816	10.5
3-21	14.5	0.854	0.816	10.1

(表 9)

サンプル No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F F	変換効率 (%)
4-1	37.9	0.648	0.303	7.4
4-2	37.7	0.659	0.359	8.9
4-3	37.4	0.674	0.429	10.8
4-4	37.0	0.692	0.510	13.0
4-5	36.4	0.711	0.600	15.5
4-6	35.6	0.732	0.679	17.7
4-7	34.8	0.754	0.740	19.4
4-8	33.9	0.777	0.780	20.6
4-9	33.2	0.799	0.806	21.4
4-10	32.3	0.821	0.820	21.7
4-11	31.1	0.840	0.827	21.6
4-12	29.7	0.857	0.829	21.1
4-13	27.6	0.871	0.828	19.9
4-14	24.9	0.883	0.823	18.1
4-15	22.1	0.891	0.818	16.1
4-16	19.7	0.898	0.814	14.4
4-17	17.9	0.903	0.810	13.1
4-18	16.7	0.907	0.808	12.2
4-19	15.7	0.911	0.806	11.5
4-20	15.0	0.914	0.803	11.0
4-21	14.3	0.917	0.801	10.5

表 6～表 9 に示す結果を分かりやすくするために、表 6～表 9 の結果の一部を、図 5 に示す。図 5 における凡例は、G 1 の値を示している。即ち、例えば、図 5 における記号□で示される各点を結ぶ線は、G 1 = 0.1 の場合の結果（表 6 に示す結果）の一部である。図 5 の横軸は原子数比 G 2、縦軸は変換効率（%）である。各線上における黒丸（●）の記号は、Cu（In，Ga）Se<sub>2</sub> 層において、原子数比 X<sub>1</sub> が CdS 層から Mo 層にかけて一定の増加率を保ったまま増加する G 2 の値を示している。即ち、Cu（In，Ga）Se<sub>2</sub> 層における第 1 の領域と第 2 の領域との間で、原子数比 X<sub>1</sub> の増加率あるいはバンドギャップ増加率が一定である太陽電池のサンプル（このような太陽電池を、光吸収

層がシングルグレーデッド構造を有する太陽電池、ともいう)を反映した値である。図5に示すように、例えば、 $G_1 = 0.1$ のとき $G_2 = 0.115$ 、 $G_1 = 0.2$ のとき $G_2 = 0.215$ であれば、このようなシングルグレーデッド構造を有する太陽電池のサンプルとなる。また、

5 各線における破線部は、 $G_2 > G_3$ である太陽電池のサンプル群の領域を示している。即ち、各線において、黒丸(●)の右側、破線が始まるまでの領域(例えば、 $G_1 = 0.1$ のサンプル群の場合、 $0.115 < G_2 \leq 0.25$ の範囲の領域)が、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$ 層側から $\text{Mo}$ 層側に向かって減少することなく増加して

10 加しており、第1の領域と第2の領域との間で、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池サンプル群を示す領域となる。また、各線において、黒丸(●)の左側の領域(例えば、 $G_1 = 0.1$ のサンプル群の場合、 $G_2 < 0.115$ の領域)が光吸収層である $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 層がダブルグレーデッド構造

15 を有する太陽電池サンプル群を示す領域となる。

表6～表9および図5に示すように、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$ 層側から $\text{Mo}$ 層側に向かって減少することなく増加しており、第1の領域と第2の領域との間で、 $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池では、

20 それ以外の構成を有する(例えば、光吸収層である $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ 層がシングルグレーデッド構造を有する、あるいは、ダブルグレーデッド構造を有する)太陽電池よりも、変換効率に優れることがわかった。この効果は、 $G_1$ が0.1以上(即ち、バンドギャップ $E_g$ が1.08 eV以上)、 $G_3$ が0.25以上(即ち、バンドギャップ $E_g$

25 3が1.17 eV以上)で得ることができている。また、 $G_1$ が0.3以上(即ち、バンドギャップ $E_g$ が1.2 eV以上)、 $G_3$ が0.4

5以上（即ち、バンドギャップ  $E_g$  3が1.3 eV以上）のサンプル群では、変換効率が20%を超え、より変換効率に優れる太陽電池となることがわかった。

（実施例2）

- 5 実施例2では、以下の表10～表14に示すように、 $G_1$ 、 $G_2$ および $G_3$ の値を変化させて、太陽電池の特性のシミュレーションを行った。表10～表14に示すように、実施例2では、 $G_1$ と $G_3$ との値の差を0.3に保持し、 $G_2$ を変化させて得られる特性を評価した。具体的には、表10には $G_1=0.1$ （ $G_3=0.4$ ）の場合を、表11には
- 10  $G_1=0.15$ （ $G_3=0.45$ ）の場合を、表12には $G_1=0.2$ （ $G_3=0.5$ ）の場合を、表13には $G_1=0.25$ （ $G_3=0.55$ ）の場合を、表14には $G_1=0.3$ （ $G_3=0.6$ ）の場合を示す。また、実施例1と同様に、表10～表14には、バンドギャップ  $E_g$  1～ $E_g$  3の値も同時に示す。バンドギャップ  $E_g$  1～ $E_g$  3は、上記
- 15 式（1）より求めた値である。

(表 10)

サンプル No.	原子数比 $X_1$			バンドギャップ $E_g$		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
5-1	0.1	0.0	0.4	1.08	1.02	1.26
5-2	0.1	0.05	0.4	1.08	1.05	1.26
5-3	0.1	0.1	0.4	1.08	1.08	1.26
5-4	0.1	0.15	0.4	1.08	1.11	1.26
5-5	0.1	0.2	0.4	1.08	1.14	1.26
5-6	0.1	0.25	0.4	1.08	1.17	1.26
5-7	0.1	0.3	0.4	1.08	1.2	1.26
5-8	0.1	0.35	0.4	1.08	1.23	1.26
5-9	0.1	0.4	0.4	1.08	1.26	1.26
5-10	0.1	0.45	0.4	1.08	1.29	1.26
5-11	0.1	0.5	0.4	1.08	1.33	1.26
5-12	0.1	0.55	0.4	1.08	1.36	1.26
5-13	0.1	0.6	0.4	1.08	1.40	1.26
5-14	0.1	0.65	0.4	1.08	1.43	1.26
5-15	0.1	0.7	0.4	1.08	1.47	1.26
5-16	0.1	0.75	0.4	1.08	1.50	1.26
5-17	0.1	0.8	0.4	1.08	1.54	1.26
5-18	0.1	0.85	0.4	1.08	1.58	1.26
5-19	0.1	0.9	0.4	1.08	1.61	1.26
5-20	0.1	0.95	0.4	1.08	1.65	1.26
5-21	0.1	1.0	0.4	1.08	1.69	1.26

ここで、サンプル 5-1～5-3 は、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層が上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル 5-4～サンプル 5-9 が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$  層側から  $\text{Mo}$  層側に向かって減少することなく増加しており、第 1 の領域と第 2 の領域との間で、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サンプル 5-4～サンプル 5-9 では、第 1 の領域におけるバンドギャップ増加率の方が、第 2 の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。サンプル 5-10 以降は、 $G_2 > G_3$  であるため、上述した本発明の

太陽電池には含まれないサンプルである。

(表 1 1)

サンプル No.	原子数比 $X_1$			バンドギャップ $E_g$		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
6-1	0.15	0.0	0.45	1.11	1.02	1.29
6-2	0.15	0.05	0.45	1.11	1.05	1.29
6-3	0.15	0.1	0.45	1.11	1.08	1.29
6-4	0.15	0.15	0.45	1.11	1.11	1.29
6-5	0.15	0.2	0.45	1.11	1.14	1.29
6-6	0.15	0.25	0.45	1.11	1.17	1.29
6-7	0.15	0.3	0.45	1.11	1.20	1.29
6-8	0.15	0.35	0.45	1.11	1.23	1.29
6-9	0.15	0.4	0.45	1.11	1.26	1.29
6-10	0.15	0.45	0.45	1.11	1.29	1.29
6-11	0.15	0.5	0.45	1.11	1.33	1.29
6-12	0.15	0.55	0.45	1.11	1.36	1.29
6-13	0.15	0.6	0.45	1.11	1.40	1.29
6-14	0.15	0.65	0.45	1.11	1.43	1.29
6-15	0.15	0.7	0.45	1.11	1.47	1.29
6-16	0.15	0.75	0.45	1.11	1.50	1.29
6-17	0.15	0.8	0.45	1.11	1.54	1.29
6-18	0.15	0.85	0.45	1.11	1.58	1.29
6-19	0.15	0.9	0.45	1.11	1.61	1.29
6-20	0.15	0.95	0.45	1.11	1.65	1.29
6-21	0.15	1.0	0.45	1.11	1.69	1.29

ここで、サンプル 6-1～6-4 は、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層が  
 5 上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル 6-5～サンプル 6-10 が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$  層側から  $\text{Mo}$  層側に向かって減少することなく増加しており、第 1 の領域と第 2 の領域との間で、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サ  
 10 ンプル 6-5～サンプル 6-10 では、第 1 の領域におけるバンドギャ

ップ増加率の方が、第2の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。サンプル6-11以降は、 $G_2 > G_3$ であるため、上述した本発明の太陽電池には含まれないサンプルである。

5 (表12)

サンプル No.	原子数比 $X_1$			バンドギャップ $E_g$		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
7-1	0.2	0.0	0.5	1.14	1.02	1.33
7-2	0.2	0.05	0.5	1.14	1.05	1.33
7-3	0.2	0.1	0.5	1.14	1.08	1.33
7-4	0.2	0.15	0.5	1.14	1.11	1.33
7-5	0.2	0.2	0.5	1.14	1.14	1.33
7-6	0.2	0.25	0.5	1.14	1.17	1.33
7-7	0.2	0.3	0.5	1.14	1.20	1.33
7-8	0.2	0.35	0.5	1.14	1.23	1.33
7-9	0.2	0.4	0.5	1.14	1.26	1.33
7-10	0.2	0.45	0.5	1.14	1.29	1.33
7-11	0.2	0.5	0.5	1.14	1.33	1.33
7-12	0.2	0.55	0.5	1.14	1.36	1.33
7-13	0.2	0.6	0.5	1.14	1.40	1.33
7-14	0.2	0.65	0.5	1.14	1.43	1.33
7-15	0.2	0.7	0.5	1.14	1.47	1.33
7-16	0.2	0.75	0.5	1.14	1.50	1.33
7-17	0.2	0.8	0.5	1.14	1.54	1.33
7-18	0.2	0.85	0.5	1.14	1.58	1.33
7-19	0.2	0.9	0.5	1.14	1.61	1.33
7-20	0.2	0.95	0.5	1.14	1.65	1.33
7-21	0.2	1.0	0.5	1.14	1.69	1.33

ここで、サンプル7-1～7-5は、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層が上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル7-6～サンプル7-11が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$ 層側から $\text{Mo}$ 層側に向かって減少することなく増加しており、第1の領域と第2の領域との間で、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ 層

の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サンプル 7-6～サンプル 7-11 では、第 1 の領域におけるバンドギャップ増加率の方が、第 2 の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。サンプル 7-12 以降は、 $G2 > G3$  であるため、上述した本発明の太陽電池には含まれないサンプルである。

(表 13)

サンプル No.	原子数比 $X_1$			バンドギャップ $E_g$		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
8-1	0.25	0.0	0.55	1.17	1.02	1.36
8-2	0.25	0.05	0.55	1.17	1.05	1.36
8-3	0.25	0.1	0.55	1.17	1.08	1.36
8-4	0.25	0.15	0.55	1.17	1.11	1.36
8-5	0.25	0.2	0.55	1.17	1.14	1.36
8-6	0.25	0.25	0.55	1.17	1.17	1.36
8-7	0.25	0.3	0.55	1.17	1.20	1.36
8-8	0.25	0.35	0.55	1.17	1.23	1.36
8-9	0.25	0.4	0.55	1.17	1.26	1.36
8-10	0.25	0.45	0.55	1.17	1.29	1.36
8-11	0.25	0.5	0.55	1.17	1.33	1.36
8-12	0.25	0.55	0.55	1.17	1.36	1.36
8-13	0.25	0.6	0.55	1.17	1.40	1.36
8-14	0.25	0.65	0.55	1.17	1.43	1.36
8-15	0.25	0.7	0.55	1.17	1.47	1.36
8-16	0.25	0.75	0.55	1.17	1.50	1.36
8-17	0.25	0.8	0.55	1.17	1.54	1.36
8-18	0.25	0.85	0.55	1.17	1.58	1.36
8-19	0.25	0.9	0.55	1.17	1.61	1.36
8-20	0.25	0.95	0.55	1.17	1.65	1.36
8-21	0.25	1.0	0.55	1.17	1.69	1.36

ここで、サンプル 8-1～8-6 は、 $Cu(In, Ga)Se_2$  層が上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル 8-7～サンプル 8-12 が、 $Cu(In, Ga)Se_2$  層のバンドギャ



ップが、CdS層側からMo層側に向かって減少することなく増加しており、第1の領域と第2の領域との間で、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サンプル8-7～サンプル8-12では、第1の領域におけるバンドギャップ増加率の方が、第2の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。サンプル8-13以降は、G<sub>2</sub>>G<sub>3</sub>であるため、上述した本発明の太陽電池には含まれないサンプルである。

(表14)

サンプル No.	原子数比 X <sub>1</sub>			バンドギャップ E <sub>g</sub>		
	G1	G2	G3	Eg1	Eg2	Eg3
9-1	0.3	0.0	0.6	1.20	1.02	1.40
9-2	0.3	0.05	0.6	1.20	1.05	1.40
9-3	0.3	0.1	0.6	1.20	1.08	1.40
9-4	0.3	0.15	0.6	1.20	1.11	1.40
9-5	0.3	0.2	0.6	1.20	1.14	1.40
9-6	0.3	0.25	0.6	1.20	1.17	1.40
9-7	0.3	0.3	0.6	1.20	1.20	1.40
9-8	0.3	0.35	0.6	1.20	1.23	1.40
9-9	0.3	0.4	0.6	1.20	1.26	1.40
9-10	0.3	0.45	0.6	1.20	1.29	1.40
9-11	0.3	0.5	0.6	1.20	1.33	1.40
9-12	0.3	0.55	0.6	1.20	1.36	1.40
9-13	0.3	0.6	0.6	1.20	1.40	1.40
9-14	0.3	0.65	0.6	1.20	1.43	1.40
9-15	0.3	0.7	0.6	1.20	1.47	1.40
9-16	0.3	0.75	0.6	1.20	1.50	1.40
9-17	0.3	0.8	0.6	1.20	1.54	1.40
9-18	0.3	0.85	0.6	1.20	1.58	1.40
9-19	0.3	0.9	0.6	1.20	1.61	1.40
9-20	0.3	0.95	0.6	1.20	1.65	1.40
9-21	0.3	1.0	0.6	1.20	1.69	1.40

10 ここで、サンプル9-1～9-7は、Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>層が

- 上述したダブルグレーデッド構造を有する太陽電池である。サンプル 9-8 ~ サンプル 9-13 が、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層のバンドギャップが、 $\text{CdS}$  層側から  $\text{Mo}$  層側に向かって減少することなく増加しており、第 1 の領域と第 2 の領域との間で、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$  層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池である。なお、サンプル 9-8 ~ サンプル 9-13 では、第 1 の領域におけるバンドギャップ増加率の方が、第 2 の領域におけるバンドギャップ増加率よりも大きい。サンプル 9-14 以降は、 $G_2 > G_3$  であるため、上述した本発明の太陽電池には含まれないサンプルである。
- 10 上記表 10 ~ 表 14 に示す各サンプルについて実施例 1 と同様にシミュレーションを行い、短絡電流密度  $J_{sc}$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )、開放端電圧  $V_{oc}$  (V)、曲線因子 (FF) および変換効率 (%) の値を求めた。結果を、表 15 ~ 表 19 に示す。

(表 1 5)

サンプル No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F F	変換効率 (%)
5-1	40.2	0.617	0.621	15.4
5-2	39.7	0.633	0.659	16.5
5-3	39.0	0.649	0.692	17.5
5-4	38.4	0.666	0.719	18.4
5-5	37.6	0.681	0.740	19.0
5-6	36.7	0.695	0.756	19.3
5-7	35.6	0.706	0.767	19.3
5-8	34.2	0.716	0.774	18.9
5-9	32.8	0.723	0.779	18.5
5-10	31.0	0.728	0.781	17.6
5-11	28.6	0.731	0.784	16.4
5-12	25.9	0.733	0.785	14.9
5-13	23.4	0.735	0.787	13.5
5-14	21.3	0.736	0.789	12.4
5-15	19.8	0.737	0.791	11.6
5-16	18.7	0.738	0.793	10.9
5-17	17.8	0.740	0.795	10.5
5-18	17.0	0.741	0.797	10.1
5-19	16.4	0.742	0.799	9.7
5-20	15.8	0.744	0.800	9.4
5-21	15.3	0.745	0.801	9.1

(表 16)

サンプル No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F F	変換効率 (%)
6-1	39.9	0.620	0.620	15.4
6-2	39.4	0.637	0.662	16.6
6-3	38.8	0.655	0.698	17.7
6-4	38.2	0.673	0.729	18.7
6-5	37.5	0.690	0.753	19.5
6-6	36.6	0.707	0.770	19.9
6-7	35.6	0.721	0.783	20.1
6-8	34.5	0.733	0.791	20.0
6-9	33.5	0.742	0.796	19.8
6-10	31.9	0.750	0.799	19.1
6-11	30.0	0.755	0.800	18.1
6-12	27.6	0.758	0.801	16.7
6-13	24.9	0.760	0.800	15.1
6-14	22.3	0.761	0.802	13.6
6-15	20.4	0.762	0.803	12.5
6-16	19.0	0.764	0.804	11.7
6-17	17.9	0.765	0.806	11.1
6-18	17.1	0.767	0.807	10.6
6-19	16.3	0.768	0.808	10.1
6-20	15.7	0.770	0.809	9.8
6-21	15.2	0.771	0.810	9.5

(表 17)

サンプル No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F F	変換効率 (%)
7-1	39.6	0.624	0.608	15.0
7-2	39.1	0.641	0.655	16.4
7-3	38.5	0.659	0.696	17.7
7-4	37.9	0.679	0.731	18.8
7-5	37.2	0.698	0.759	19.7
7-6	36.4	0.716	0.779	20.3
7-7	35.5	0.733	0.793	20.6
7-8	34.5	0.748	0.803	20.7
7-9	33.7	0.761	0.808	20.7
7-10	32.5	0.770	0.812	20.3
7-11	31.0	0.777	0.813	19.6
7-12	29.1	0.783	0.813	18.5
7-13	26.6	0.786	0.813	17.0
7-14	23.8	0.788	0.811	15.2
7-15	21.3	0.789	0.811	13.7
7-16	19.5	0.790	0.812	12.5
7-17	18.2	0.792	0.813	11.7
7-18	17.2	0.793	0.813	11.1
7-19	16.4	0.795	0.814	10.6
7-20	15.7	0.796	0.814	10.2
7-21	15.1	0.798	0.815	9.8

(表 18)

サンプル No.	J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	V <sub>oc</sub> (V)	F F	変換効率 (%)
8-1	39.3	0.627	0.575	14.2
8-2	38.7	0.645	0.631	15.7
8-3	38.2	0.663	0.681	17.3
8-4	37.6	0.683	0.723	18.6
8-5	36.9	0.704	0.757	19.6
8-6	36.1	0.724	0.781	20.4
8-7	35.3	0.743	0.799	20.9
8-8	34.4	0.761	0.810	21.2
8-9	33.6	0.777	0.817	21.4
8-10	32.7	0.790	0.821	21.2
8-11	31.6	0.799	0.823	20.8
8-12	30.2	0.807	0.823	20.0
8-13	28.1	0.812	0.822	18.8
8-14	25.4	0.815	0.820	17.0
8-15	22.7	0.816	0.818	15.1
8-16	20.3	0.818	0.817	13.6
8-17	18.6	0.819	0.817	12.5
8-18	17.4	0.821	0.817	11.7
8-19	16.4	0.823	0.817	11.0
8-20	15.7	0.824	0.817	10.6
8-21	15.0	0.826	0.817	10.1

(表 1 9)

サンプル No.	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	F F	変換効率 (%)
9-1	38.8	0.631	0.512	12.5
9-2	38.4	0.649	0.579	14.4
9-3	37.8	0.667	0.643	16.2
9-4	37.2	0.687	0.699	17.9
9-5	36.5	0.708	0.743	19.2
9-6	35.8	0.730	0.776	20.3
9-7	34.9	0.751	0.798	20.9
9-8	34.2	0.772	0.813	21.4
9-9	33.5	0.791	0.822	21.8
9-10	32.7	0.807	0.827	21.8
9-11	31.8	0.820	0.830	21.6
9-12	30.7	0.830	0.830	21.1
9-13	29.1	0.837	0.829	20.2
9-14	26.9	0.842	0.827	18.7
9-15	24.3	0.845	0.824	16.9
9-16	21.6	0.847	0.821	15.0
9-17	19.4	0.848	0.819	13.4
9-18	17.7	0.850	0.818	12.3
9-19	16.6	0.852	0.817	11.5
9-20	15.7	0.854	0.816	10.9
9-21	15.0	0.855	0.816	10.4

表 1 5～表 1 9 に示す結果を分かりやすくするために、表 1 5～表 1 9 の結果の一部を、図 6 に示す。なお、図 6 は、図 5 と同様の表記を行っている。

- 5 表 1 5～表 1 9 および図 6 に示すように、Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> 層のバンドギャップが、CdS 層側から Mo 層側に向かって減少することなく増加しており、第 1 の領域と第 2 の領域との間で、Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> 層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池では、それ以外の構成を有する（例えば、光吸収層である Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> 層がシングルグレーデッド構造を有する、あるいは、ダブルグレーデッド構造を有する）太陽電池よりも、変換効率に優れることが
- 10

わかった。この効果は、 $G_1$ が0.1以上（即ち、バンドギャップ $E_g$   
1が1.08 eV以上）で得ることができている。また、 $G_3$ が0.4  
5以上（即ち、バンドギャップ $E_g$ 3が1.3 eV以上）のサンプル群  
では、変換効率が20%を超え、より変換効率に優れる太陽電池となる  
ことがわかった。さらに、 $G_1$ が0.3以上（即ち、バンドギャップ $E_g$   
1が1.2 eV以上）になると変換効率が20%を超えるサンプル数  
が増加し、より変換効率に優れる太陽電池となることがわかった。

なお、実施例1と実施例2とを比較すると、 $G_1$ と $G_3$ との値の差が  
0.15の時よりも0.3の時の方が（即ち、 $E_g$ 1と $E_g$ 3との差が  
10 約0.09 eVの時よりも約0.19 eVの時の方が）、変換効率に優  
れる太陽電池が得られることがわかった。

本発明は、その意図および本質的な特徴から逸脱しない限り、他の実  
施形態に適用しうる。この明細書に開示されている実施形態は、あらゆ  
る点で説明的なものであってこれに限定されない。本発明の範囲は、上  
15 記説明ではなく添付したクレームによって示されており、クレームと均  
等な意味および範囲にあるすべての変更はそれに含まれる。

#### 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、カルコパイライト構造を有す  
20 る化合物半導体を光吸収層に用いた太陽電池であり、かつ、変換効率な  
どの特性が高い太陽電池とすることができる。本発明の太陽電池は、従  
来とは異なる、新規なバンドプロファイルを有する光吸収層を用いてい  
る。この新規なバンドプロファイルの光吸収層を用いることによって、  
信頼性や特性のさらなる向上が期待できる。



## 請 求 の 範 囲

1. 第1の電極層と、第2の電極層と、前記第1の電極層と前記第2の電極層との間に配置されたp形半導体層と、前記p形半導体層と前記第2の電極層との間に配置されたn形半導体層とを含み、

前記p形半導体層は、Ib族元素とIIb族元素とVIb族元素とを含み、かつ、カルコパイライト構造を有する化合物半導体からなり、

前記p形半導体層のバンドギャップは、前記n形半導体層側から前記第1の電極層側に向かって減少することなく増加しており、

- 10 前記n形半導体層側の主面における前記p形半導体層のバンドギャップが1.08eV以上であり、

前記第1の電極層側の主面における前記p形半導体層のバンドギャップが1.17eV以上であり、

- 15 前記p形半導体層において、前記n形半導体層側の第1の領域と、前記第1の電極層側の第2の領域との間で、前記p形半導体層の膜厚方向のバンドギャップ増加率が異なる太陽電池。

2. 前記n形半導体層側の主面における前記p形半導体層のバンドギャップが1.2eV以上である請求項1に記載の太陽電池。

20

3. 前記第1の電極層側の主面における前記p形半導体層のバンドギャップが1.3eV以上である請求項1に記載の太陽電池。

- 25 4. 前記第1の領域におけるバンドギャップ増加率よりも、前記第2の領域におけるバンドギャップ増加率の方が小さい請求項1に記載の太陽電池。

5 5. 前記 I b 族元素が C u であり、前記 III b 族元素が I n、G a およ  
び A l から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、前記 VI b 族元素が S  
e および S から選ばれる少なくとも 1 つの元素である請求項 1 に記載の  
太陽電池。

6. 前記 III b 族元素が I n、G a および A l から選ばれる少なくとも  
1 つの元素であり、  
前記 p 形半導体層における前記少なくとも 1 つの元素の含有比率が、  
10 前記 p 形半導体層の膜厚方向に変化している請求項 1 に記載の太陽電池  
。

7. 前記 III b 族元素が G a を含み、  
前記 p 形半導体層における前記 III b 族元素に対する G a の原子数比  
15 が、前記 n 形半導体層側から前記第 1 の電極層側に向かって減少するこ  
となく増加しており、  
前記 p 形半導体層において、前記 n 形半導体層側の第 1 の領域と、前  
記第 1 の電極層側の第 2 の領域との間で、前記 p 形半導体層の膜厚方向  
の前記原子数比の増加率が異なる請求項 6 に記載の太陽電池。

20

8. 前記第 1 の領域における前記原子数比の増加率よりも、前記第 2 の  
領域における前記原子数比の増加率の方が小さい請求項 7 に記載の太陽  
電池。

25 9. 前記 III b 族元素が A l を含み、

前記 p 形半導体層における前記 III b 族元素に対する A l の原子数比

が、前記 n 形半導体層側から前記第 1 の電極層側に向かって減少することなく増加しており、

前記 p 形半導体層において、前記 n 形半導体層側の第 1 の領域と、前記第 1 の電極層側の第 2 の領域との間で、前記 p 形半導体層の膜厚方向  
5 の前記原子数比の増加率が異なる請求項 1 に記載の太陽電池。

前記半導体層は、前記窓層側の第 1 の領域と前記第 1 の電極層側の第 2 の領域とで前記原子数比の増加率が異なる請求項 6 に記載の太陽電池。  
。

10 10. 前記第 1 の領域における前記原子数比の増加率よりも、前記第 2 の領域における前記原子数比の増加率の方が小さい請求項 9 に記載の太陽電池。

11. 前記 n 形半導体層側の主面における前記 p 形半導体層の前記原子  
15 数比が 0.1 以上であり、

前記第 1 の電極層側の主面における前記 p 形半導体層の前記原子数比が 0.25 以上である請求項 7 に記載の太陽電池。

12. 前記 n 形半導体層側の主面における前記 p 形半導体層の前記原子  
20 数比が 0.3 以上である請求項 11 に記載の太陽電池。

13. 前記第 1 の電極層側の主面における前記 p 形半導体層の前記原子数比が 0.45 以上である請求項 11 に記載の太陽電池。

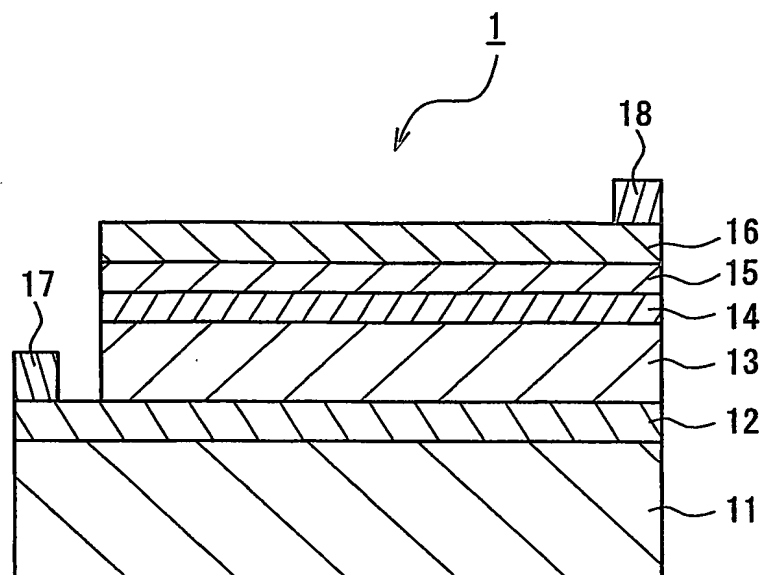


FIG. 1

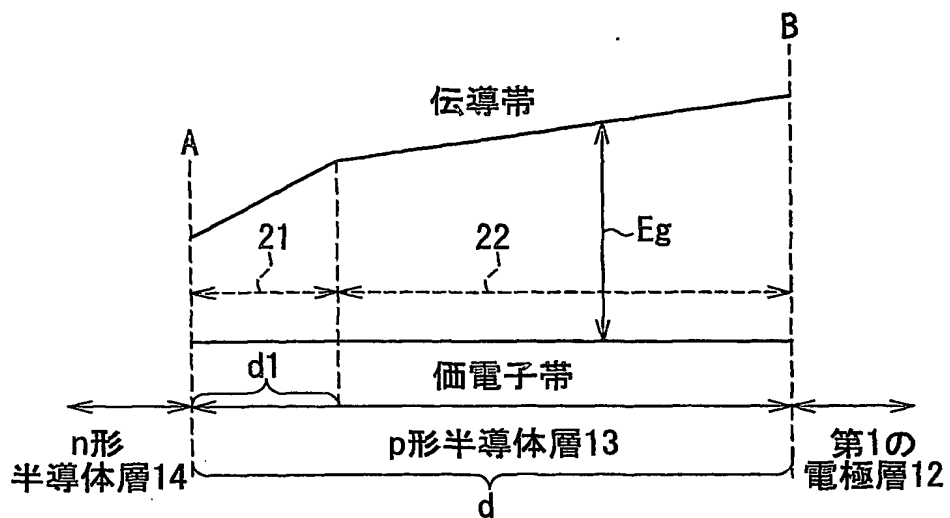


FIG. 2A

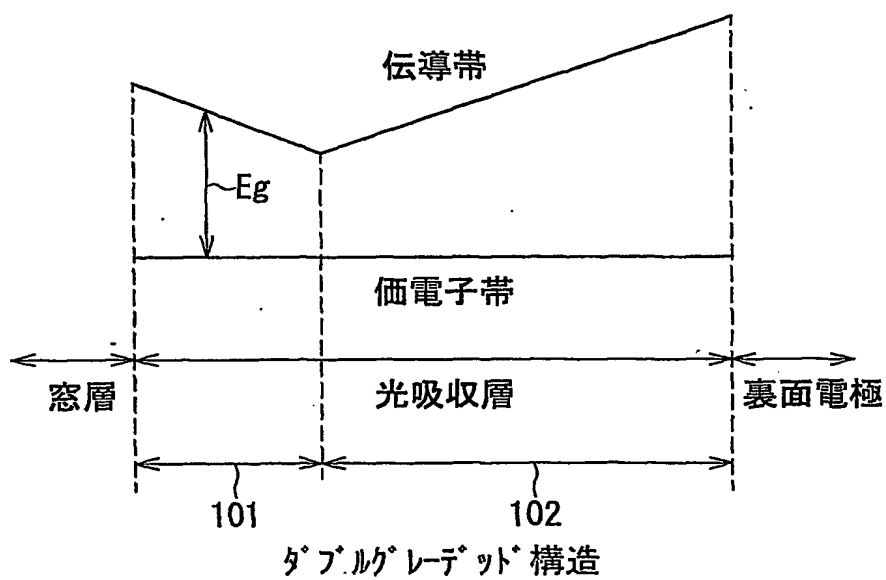


FIG. 2B

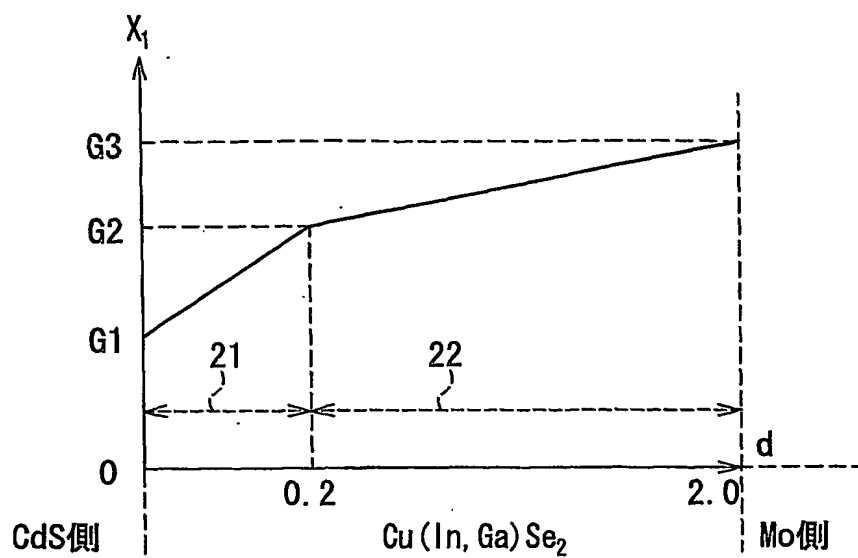


FIG. 3

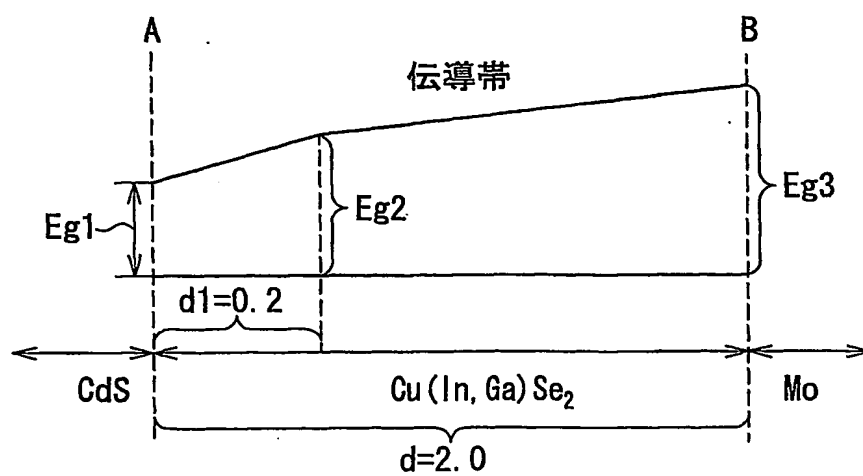


FIG. 4

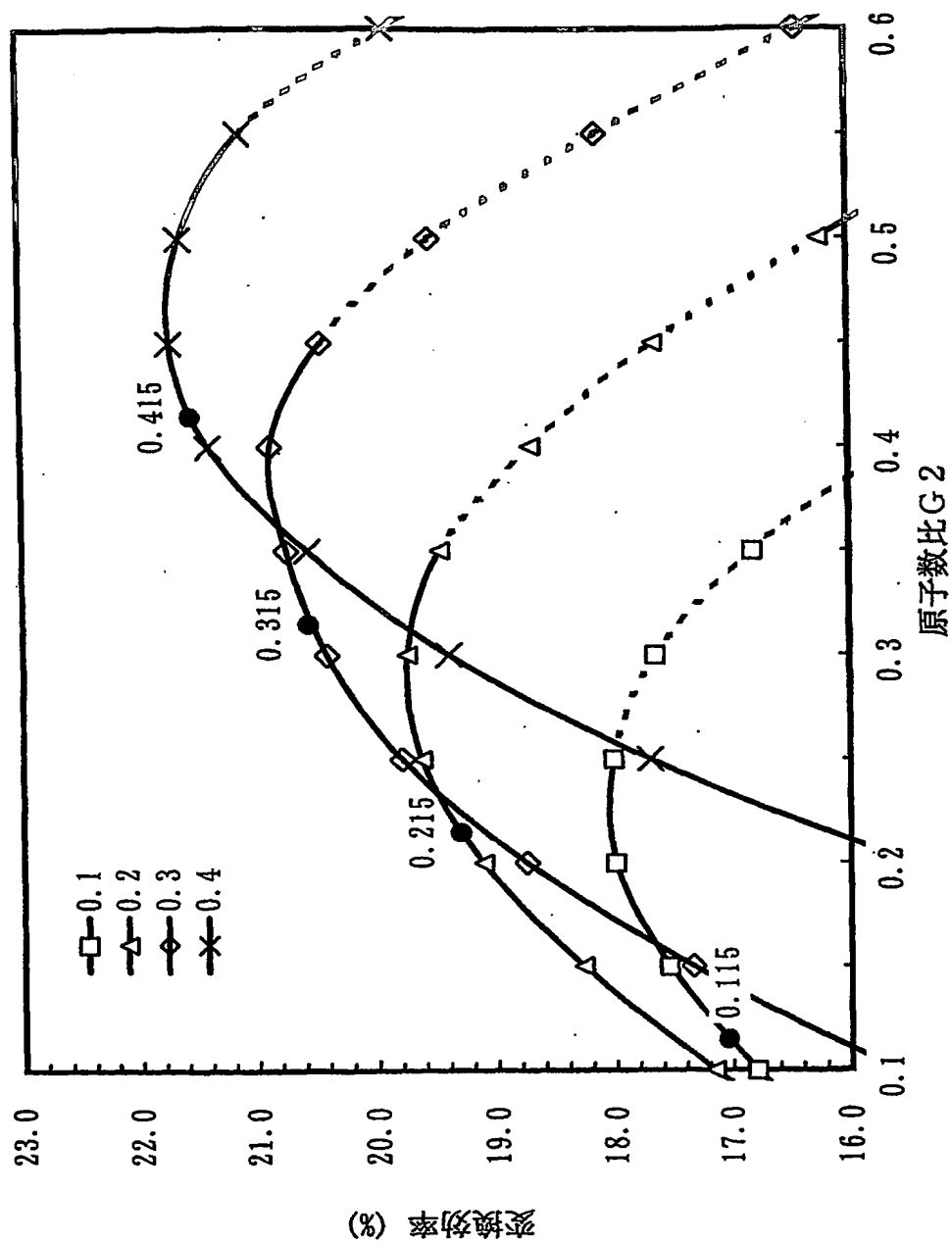


FIG.5

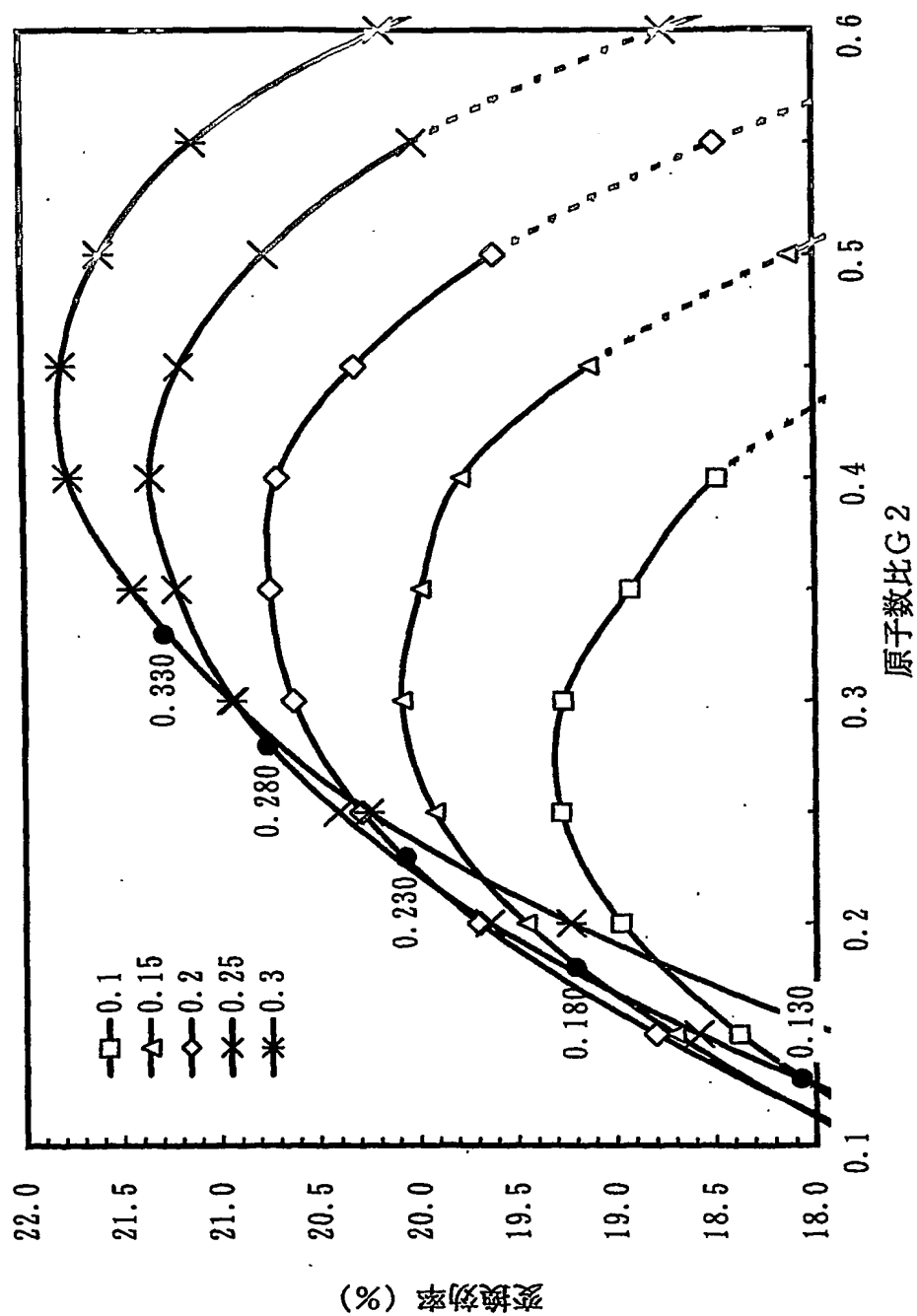


FIG.6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005125

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/072, H01L31/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L31/00-31/078

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	M. Contreras et al., "High Efficiency Cu(In, Ga) Se <sub>2</sub> -Based Solar Cells: Processing of Novel Absorber Structures", First WCPEC (World Conference on Photovoltaic Energy Conversion); December, 5-9, 1994, Hawaii, pp.68 to 75	1-13
Y	K. KUSHIYA et al., "Development of Polycrystalline CuIn <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> Se <sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells with Band Gap of 1.3 to 1.5 eV", Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, No.12A, Vol.33, (1994). pages 6599 to 6604	1-13
Y	T. NEGAMI et al., "Production technology for CIGS thin film solar cells", Thin Solid Films, 403-404(2002), pages 197 to 203	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 June, 2004 (21.06.04)Date of mailing of the international search report  
06 July, 2004 (06.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005125

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	T. Dullweber et al., "Study of the effect of gallium grading in Cu(In, Ga)Se <sub>2</sub> ", Thin Solid Films, 361-362(2000), pages 478 to 481	1-13
Y	JP 9-213977 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 August, 1997 (15.08.97), (Family: none)	1-13
Y	JP 11-274526 A (Yazaki Corp.), 08 October, 1999 (08.10.99), (Family: none)	1-13
Y	A. Dhingra et al., "Computer Simulation and Modeling of Graded Bandgap CuInSe <sub>2</sub> /CdS Based Solar Cells", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.43, No.4, 1996, pages 613 to 621	1-13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/072, H01L31/032

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L31/00-31/078

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	M. Contreras et al., "High Efficiency Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> -Based Solar Cells: Processing of Novel Absorber Structures", First WCPEC (World Conference on Photovoltaic Energy Conversion); Dec. 5-9, 1994; Hawaii, pp.68-75	1-13
Y	K. Kushiya et al., "Development of Polycrystalline CuIn <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> Se <sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells with Band Gap of 1.3 to 1.5 eV", Japanese Journal of Applied Physics, Part 1, No.12A, Vol.33 (1994) pp.6599-6604	1-13
Y	T. Negami et al., "Production technology for CIGS thin film solar cells", Thin Solid Films, 403-404 (2002) pp.197-203	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21.06.2004

国際調査報告の発送日

06.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浜田 聖司

2K

9207

電話番号 03-3581-1101 内線 3253

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	T. Dullweber et al., "Study of the effect of gallium grading in Cu(In,Ga)Se <sub>2</sub> ", Thin Solid Films, 361-362 (2000) pp.478-481	1-13
Y	J P 9-213977 A (松下電器産業株式会社) 1997. 08. 15 (ファミリーなし)	1-13
Y	J P 11-274526 A (矢崎総業株式会社) 1999. 10. 08 (ファミリーなし)	1-13
Y	A. Dhingra et al., "Computer Simulation and Modeling of Graded Bandgap CuInSe <sub>2</sub> /CdS Based Solar Cells", IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.43, No.4, 1996, pp.613-621	1-13